

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation 5 : <p style="text-align: center;">C08F 10/00, 4/623</p>	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/16116 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. August 1993 (19.08.93)		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/00211 (22) Internationales Anmeldedatum: 30. Januar 1993 (30.01.93) (30) Prioritätsdaten: <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> P 42 03 753.0 10. Februar 1992 (10.02.92) DE </div> (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : LANGHAUSER, Franz [DE/DE]; Dalienstrasse 2, D-6704 Mutterstadt (DE). LUX, Martin [DE/DE]; Mainstrasse 4, D-6701 Dannstadt-Schauernheim (DE). MUELHAUPT, Rolf [DE/DE]; Rätebruckweg 30, D-7800 Freiburg (DE). FISCHER, David [DE/DE]; Schwarzwaldstrasse 14, D-7819 Denzlingen (DE). </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: JP, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> </td> </tr> </table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/00211 (22) Internationales Anmeldedatum: 30. Januar 1993 (30.01.93) (30) Prioritätsdaten: <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> P 42 03 753.0 10. Februar 1992 (10.02.92) DE </div> (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : LANGHAUSER, Franz [DE/DE]; Dalienstrasse 2, D-6704 Mutterstadt (DE). LUX, Martin [DE/DE]; Mainstrasse 4, D-6701 Dannstadt-Schauernheim (DE). MUELHAUPT, Rolf [DE/DE]; Rätebruckweg 30, D-7800 Freiburg (DE). FISCHER, David [DE/DE]; Schwarzwaldstrasse 14, D-7819 Denzlingen (DE).	(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: JP, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/00211 (22) Internationales Anmeldedatum: 30. Januar 1993 (30.01.93) (30) Prioritätsdaten: <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> P 42 03 753.0 10. Februar 1992 (10.02.92) DE </div> (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : LANGHAUSER, Franz [DE/DE]; Dalienstrasse 2, D-6704 Mutterstadt (DE). LUX, Martin [DE/DE]; Mainstrasse 4, D-6701 Dannstadt-Schauernheim (DE). MUELHAUPT, Rolf [DE/DE]; Rätebruckweg 30, D-7800 Freiburg (DE). FISCHER, David [DE/DE]; Schwarzwaldstrasse 14, D-7819 Denzlingen (DE).	(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: JP, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>			
(54) Title: CATALYST SYSTEMS FOR POLYMERISING C ₂ TO C ₁₀ ALKENES (54) Bezeichnung: KATALYSATORSYSTEME ZUR POLYMERISATION VON C ₂ - BIS C ₁₀ -ALKENEN				
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} R^{18} \\ \\ O - B - O \\ \quad \quad \\ O - B - O - B - R^{19} \\ \quad \\ R^{20} \quad O \end{array}$ </div> <div style="font-size: 2em;">(IV)</div> </div>				
(57) Abstract <p>Catalyst systems for polymerising C₂ to C₁₀ alkenes, containing as active components metallocene complexes of metals of sub-groups IV and V of the periodic system, an oligomeric aluminium oxide compound and a cyclic boron compound of general formula (IV) in which R¹⁸ to R²⁰ are C₁ to C₁₀ alkyl groups which may be substituted singly to triply by halogen atoms, C₆ to C₁₅ aryl groups or C₁ to C₁₀ alkoxy groups; C₄ to C₇ cycloalkyl groups which may be substituted singly to triply by halogen atoms, C₁ to C₁₀ alkyl groups or C₁ to C₁₀ alkoxy groups; C₁ to C₁₀ alkoxy groups which may be substituted singly to triply by halogen atoms, C₁ to C₁₀ alkyl groups or C₆ to C₁₅ aryl groups; or C₆ to C₁₅ aryl groups which may be substituted singly to fivefold by halogen atoms, C₁ to C₁₀ alkyl groups or C₁ to C₁₀ alkoxy groups.</p>				
(57) Zusammenfassung <p>Katalysatorsysteme zur Polymerisation von C₂- bis C₁₀-Alkenen, enthaltend als aktive Bestandteile Metallocenkomplexe von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems, eine oligomere Aluminiumoxidverbindung und eine cyclische Borverbindung der allgemeinen Formel (IV), in der die Substituenten folgende Bedeutung haben: R¹⁸ bis R²⁰ C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen, die ein- bis dreifach durch Halogenatome, C₆- bis C₁₅-Arylgruppen oder C₁- bis C₁₀-Alkoxygruppen substituiert sein können; C₄- bis C₇-Cycloalkylgruppen, die ein- bis dreifach durch Halogenatome, C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen oder C₁- bis C₁₀-Alkoxygruppen substituiert sein können; C₁- bis C₁₀-Alkoxygruppen, die ein- bis dreifach durch Halogenatome, C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen oder C₆- bis C₁₅-Arylgruppen substituiert sein können oder C₆- bis C₁₅-Arylgruppen, die ein- bis fünfmal durch Halogenatome, C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen oder C₁- bis C₁₀-Alkoxygruppen substituiert sein können.</p>				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfhögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Sowjet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

Katalysatorsysteme zur Polymerisation von C₂- bis C₁₀-Alkenen

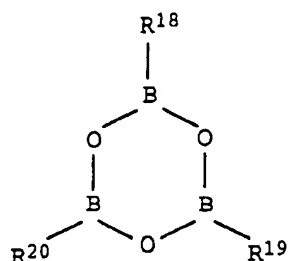
Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatorsysteme zur Polymerisation von C₂- bis C₁₀-Alkenen, enthaltend als aktive Bestandteile Metallocenkomplexe von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems, eine oligomere Aluminiumoxidverbindung und

10 eine cyclische Borverbindung der allgemeinen Formel IV

15



IV

20

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R¹⁸ bis R²⁰ C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen, die ein- bis dreifach durch Halogenatome, C₆- bis C₁₅-Arylgruppen oder C₁- bis C₁₀-Alkoxygruppen substituiert sein können;

25 C₄- bis C₇-Cycloalkylgruppen, die ein- bis dreifach durch Halogenatome, C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen oder C₁- bis C₁₀-Alkoxygruppen substituiert sein können;

30 C₁- bis C₁₀-Alkoxygruppen, die ein- bis dreifach durch Halogenatome, C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen oder C₆- bis C₁₅-Arylgruppen substituiert sein können oder C₆- bis C₁₅-Arylgruppen, die ein- bis fünffach durch Halogenatome, C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen oder C₁- bis C₁₀-Alkoxygruppen substituiert sein können.

35 Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung derartiger Katalysatorsysteme zur Herstellung von Polyalkenen, Verfahren zur Herstellung von Polyalkenen mit Hilfe dieser Katalysatorsysteme sowie die hierbei erhältlichen Polyalkene.

40 Für die Polymerisation von Olefinen mit Metallocenkatalysatoren sind hohe Überschüsse an oligomeren Aluminiumoxidverbindungen notwendig, um hohe Produktivitäten der Katalysatorsysteme zu gewährleisten, wie z.B. aus der EP-A 444 474 bekannt. Hohe Aluminiumüberschüsse führen zu hohen Aluminiumrestgehalten in den Polymerprodukten, was sich bei der Verarbeitung nachteilig auswirken kann, bzw. zu aufwendigen Reinigungsschritten am Polymeren zwingt.

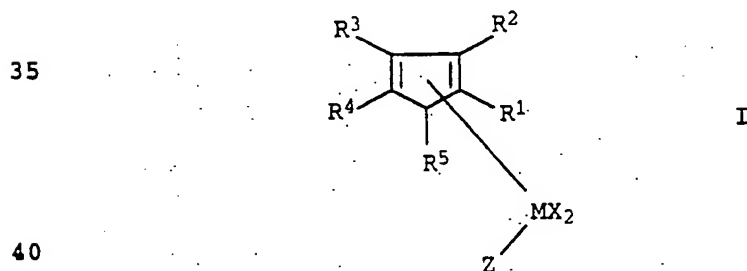
45

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Katalysatorsysteme zur Verfügung zu stellen, bei denen die Menge an oligomeren Aluminiumoxidverbindungen verringert werden kann, bzw. die bei gleicher Menge an oligomeren Aluminiumoxidverbindungen eine höhere Produktivität aufweisen und somit eine wirtschaftlichere Herstellung von Polyalkenen erlauben.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Katalysatorsysteme zur Herstellung von Polyalkenen gefunden. Außerdem wurde die Verwendung derartiger Katalysatorsysteme zur Herstellung von Polyalkenen, Verfahren zur Herstellung von Polyalkenen mit Hilfe dieser Katalysatorsysteme sowie die hierbei erhältlichen Polyalkene gefunden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme enthalten als aktive Bestandteile u.a. eine oder mehrere Komplexverbindungen von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems, insbesondere von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal. Vorzugsweise werden dabei solche Komplexverbindungen verwendet, bei denen das Metallatom über π -Bindungen mit ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffresten verbunden ist, beispielsweise Cyclopentadienyl-, Fluorenyl- oder Indenylgruppen. Weiterhin sind die bevorzugt eingesetzten Komplexverbindungen dadurch gekennzeichnet, daß das Metallatom noch mit weiteren Liganden, insbesondere mit Fluor, Chlor, Brom und Iod oder einem C_1 - bis C_{10} -Alkyl, beispielsweise einer Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylgruppe, verknüpft sein kann. Besonders geeignete Komplexverbindungen enthalten dabei insbesondere Chlor.

Besonders geeignete Komplexverbindungen lassen sich durch folgende allgemeine Formel I kennzeichnen:



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

45 M	Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal,
X	Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder $-OR^6$,

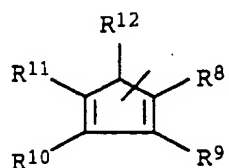
3

wobei R^6 C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylal-
kyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-
Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest
bedeutet,

5 R^1 bis R^5 Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges
Cycloalkyl, das seinerseits ein C_1 - bis C_6 -Alkyl als
Substituent tragen kann, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylal-
kyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste
gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische
10 Gruppen stehen können, oder $Si(R^7)_3$ mit

R^7 C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder C_3 - bis
 C_{10} -Cycloalkyl,

15 Z für X oder



steht,

20 wobei die Reste R^8 bis R^{12} Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, 5- bis
7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C_1 - bis
 C_{10} -Alkyl als Substituent tragen kann, C_6 - bis C_{15} -Aryl
oder Arylalkyl bedeuten und wobei gegebenenfalls auch
zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome
25 aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder
 $Si(R^{13})_3$ mit

R^{13} C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder C_3 - bis
 C_{10} -Cycloalkyl,

oder wobei die Reste R^4 und Z gemeinsam eine Gruppierung

30 $-[Y(R^{14})_2]_n-E-$ bilden, in der
Y für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff steht,
 R^{14} für C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder
 C_6 - bis C_{10} -Aryl

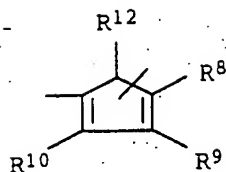
n für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4

35

40

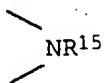
45

E für

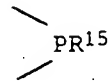


oder A steht, wobei A —O— ,

—S— ,



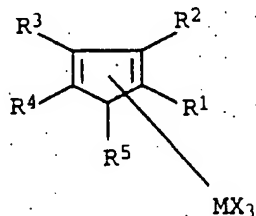
oder



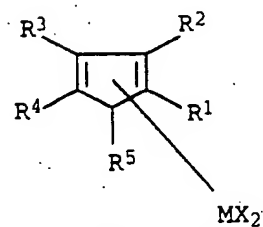
bedeutet,

mit R¹⁵C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R¹⁶)₃mit R¹⁶C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl oder Alkylaryl.

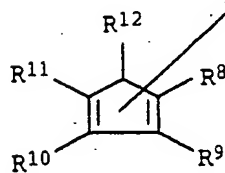
Von den Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel I sind



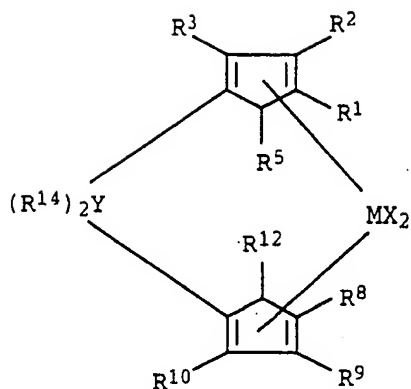
Ia,



Ib,



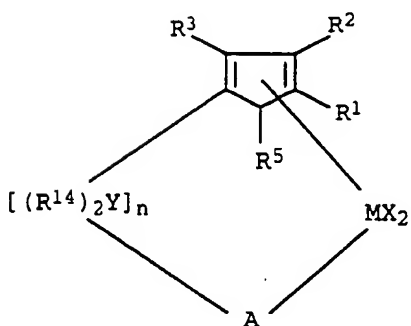
5



Ic und

10

15



Id

20

25

bevorzugt.

Unter der Bezeichnung Metallocene werden also nicht nur die
30 Bis(η-cyclopentadienyl)-Metall-Komplexe verstanden.

Von den Verbindungen der Formel Ia sind insbesondere diejenigen
bevorzugt, in denen

35 M Titan, Zirkonium oder Hafnium,
X Chlor und
R¹ bis R⁵ Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl bedeuten.

Von den Verbindungen der Formel Ib sind als bevorzugt diejenigen
40 zu nennen, bei denen

M für Zirkonium oder Hafnium steht,
X für Chlor, C₁- bis C₄-Alkyl oder Phenyl,
R¹ bis R⁵ Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl oder Si(R⁷)₃,
45 R⁸ bis R¹² Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl oder Si(R¹³)₃ bedeuten.

Insbesondere sind die Verbindungen der Formel Ib geeignet, in denen die Cyclopentadienylreste gleich sind, bevorzugt sind die unsubstituierten Cyclopentadienylreste.

- 5 Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind u.a.:
 Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
 Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Bis(cyclopentadienyl)-diphenylzirkonium,
 Bis(methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
- 10 Bis(ethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Bis(n-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid und
 Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.
- 15 Von den Verbindungen der Formel Ic sind diejenigen besonders geeignet, in denen
- R^1 und R^8 gleich sind und für Wasserstoff oder C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppen stehen,
- 20 R^5 und R^{12} gleich sind und für Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butylgruppe stehen
- R^2 , R^3 , R^9 und R^{10} die Bedeutung
 R^3 und R^{10} C_1 - bis C_4 -Alkyl
 R^2 und R^9 Wasserstoff
- 25 haben oder zwei benachbarte Reste R^2 und R^3 sowie R^9 und R^{10} gemeinsam für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen,
- R^{14} für C_1 - bis C_8 -Alkyl,
 M für Zirkonium oder Hafnium,
- 30 Y für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff und
 X für Chlor stehen.

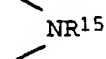
Beispiele für besonders geeignete Komplexverbindungen sind u.a.
 Dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

- 35 Dimethylsilandiylbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Ethylenbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Ethylenbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Ethylenbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,
- 40 Tetramethylethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
- 45 Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-dimethylzirkonium,
 Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(-2-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-tert.butylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Diethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdibromid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoni-
 5 umdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)-zirko-
 niumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-methylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid und
 10 Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-hafniumdichlorid.

Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel Id sind als besonders
 geeignet diejenigen zu nennen, in denen

- 15 M für Zirkonium oder Hafnium,
 X für Chlor oder C₁- bis C₁₀-Alkyl stehen,
 Y für Silicium oder Kohlenstoff steht, wenn n = 1 ist oder für
 Kohlenstoff, wenn n = 2 ist
 20 R¹⁴ für C₁- bis C₈-Alkyl, C₅- und C₆-Cycloalkyl oder C₆- bis
 C₁₀-Aryl,

A für —O—, —S—,  NR¹⁵

25

und

- R¹ bis R³ und R⁵ für Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis
 30 C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Si(R⁷)₃ stehen, oder wo-
 bei zwei benachbarte Reste für 4 bis 12 C-Atome aufweisende
 cyclische Gruppen stehen.

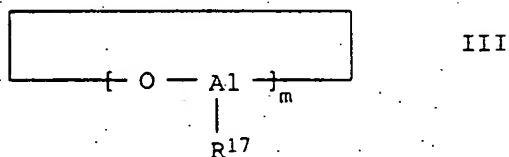
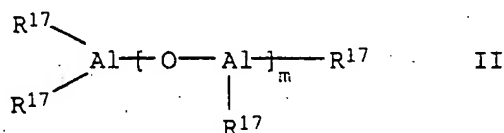
- Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich be-
 35 kannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend
 substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeni-
 den von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal,
 bevorzugt ist.

- 40 Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind u.a. im
 Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370 be-
 schrieben.

- Als Metallocenkomplex kann auch μ -Oxo-bis-(chlorobiscyclopenta-
 45 dienyl)zirkonium verwendet werden.

Neben den Metallocenkomplexen enthalten die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme noch oligomere Aluminiumoxidverbindungen.

Geeignet sind beispielsweise offenkettige oder cyclische Alumo-
5 xanverbindungen der allgemeinen Formel II oder III



wobei R¹⁷ eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt Methyl- oder Ethylgruppe und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 steht.

20 Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser und ist u.a. in der EP-A 284 708 und der US-A 4.794.096 beschrieben.

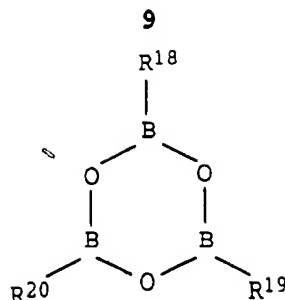
25 In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch
30 mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen vorliegen.

Darüberhinaus enthalten die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme noch cyclische Borverbindungen der allgemeinen Formel IV

40

45

5



IV

10 in der die Substituenten R^{18} bis R^{20} folgende Bedeutung haben:

- verzweigte oder vorzugsweise lineare C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppen, bevorzugt lineare C_1 - bis C_4 -Alkylgruppen, insbesondere Methyl- und Ethylgruppen, die ein- bis dreifach durch Halogenatome, insbesondere Fluor und Chlor, C_6 - bis C_{15} -Arylgruppen, vorzugsweise Phenylgruppen oder C_1 - bis C_{10} -Alkoxygruppen, vorzugsweise C_1 - bis C_4 -Alkoxygruppen substituiert sein können; C_4 - bis C_7 -Cycloalkylgruppen, bevorzugt C_5 - bis C_6 -Cycloalkylgruppen, die ein- bis dreifach durch Halogenatome, insbesondere Fluor und Chlor, verzweigte oder vorzugsweise lineare C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppen, bevorzugt C_1 - bis C_4 -Alkylgruppen oder verzweigte oder vorzugsweise lineare Alkoxygruppen mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen substituiert sein können; verzweigte oder vorzugsweise lineare Alkoxygruppen mit 1 bis 10 C-Atomen, bevorzugt mit 1 bis 4 C-Atomen, die ein- bis dreifach durch Halogenatome, insbesondere Fluor und Chlor, verzweigte oder vorzugsweise lineare C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppen, bevorzugt C_1 - bis C_4 -Alkylgruppen oder C_6 - bis C_{15} -Arylgruppen, vorzugsweise Phenylgruppen substituiert sein können; C_6 - bis C_{15} -Arylgruppen, bevorzugt Phenyl, die ein- bis fünf- bis dreifach durch Halogenatome, bevorzugt Fluor und Chlor, verzweigte oder vorzugsweise lineare C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppen, insbesondere C_1 - bis C_4 -Alkylgruppen oder verzweigte oder vorzugsweise lineare Alkoxygruppen mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen substituiert sein können.

35

Als besonders geeignet haben sich Verbindungen der allgemeinen Formel IV erwiesen, in denen alle drei Reste R^{18} , R^{19} und R^{20} die gleiche Bedeutung haben.

- 40 Bevorzugt sind jeweils die unsubstituierten Verbindungen, insbesondere stehen R^{18} bis R^{20} für unsubstituierte lineare C_1 - bis C_4 -Alkyl- oder C_6 - bis C_{10} -Arylgruppen. Besonders bevorzugt sind Triethylboroxin und Trimethylboroxin.

45

10

Die Herstellung cyclischer Borverbindungen der allgemeinen Formel IV ist dem Fachmann an sich bekannt und kann z.B. durch Umsetzung von Boroxid mit Trialkylboranen erfolgen, wie beispielsweise aus der US-A 5 001 244 bekannt.

5

Mischungen verschiedener cyclischer Borverbindungen der allgemeinen Formel IV können ebenfalls eingesetzt werden.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das atomare Verhältnis
10 zwischen Aluminium aus der oligomeren Aluminiumoxidverbindung und dem Metall der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems aus dem Metallocenkomplex im Bereich von 10:1 bis 10⁶:1, bevorzugt im Bereich von 10:1 bis 10⁴:1 liegt.

15 Das atomare Verhältnis zwischen Bor aus der cyclischen Borverbindung der allgemeinen Formel IV und dem Aluminium aus der oligomeren Aluminiumoxidverbindung kann im Bereich von 10⁻⁴:1 bis 1:1, bevorzugt im Bereich von 10⁻²:1 bis 1:1, insbesondere im Bereich von 0,05:1 bis 0,2:1 liegen.

20

Die drei Bestandteile der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme können in beliebiger Reihenfolge einzeln oder als Gemische in den Polymerisationsreaktor eingebracht werden.

25 Mit Hilfe dieser Katalysatorsysteme lassen sich Polymerisate von Alkenen herstellen. Darunter werden Homo- und Copolymerisate von C₂- bis C₁₀-Alkenen, bevorzugt C₂- bis C₁₀-Alk-1-enen verstanden, wobei als Monomere vorzugsweise Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en und Hex-1-en verwendet werden.

30

Die Herstellung dieser Polymerisate kann in den üblichen, für die Polymerisation von Alkenen verwendeten Reaktoren entweder diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich durchgeführt werden. Geeignete Reaktoren sind u.a. kontinuierlich betriebene Rührkes-

35 sel, wobei man gegebenenfalls auch eine Reihe von mehreren hintereinander geschalteten Rührkesseln verwenden kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird zunächst die oligomere Alumoxanverbindung, bevorzugt als Lösung in einem inerten Lösungsmittel, beispielsweise in Benzol, Toluol, Hexan, Heptan oder deren Mischungen vorgelegt und auf Temperaturen von 20°C bis 100°C erwärmt. Anschließend werden die Alkene zugegeben und dann wird die Polymerisation durch Zugabe einer Mischung aus der Komplexverbindung von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems und der cyclischen Borverbindung, die bevorzugt auch in einem inerten Lösungsmittel gelöst sind, insbesondere in demjeni-

40
45

gen, in dem die oligomere Alumoxanverbindung gelöst ist, gestartet.

Die Polymerisationsbedingungen sind an sich unkritisch, Drücke von 0,5 bis 3000 bar, bevorzugt 1 bis 80 bar und Temperaturen von -50 bis +300°C, bevorzugt -20 bis 100°C sind üblich.

Polymerisationsreaktionen mit Hilfe der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme lassen sich in der Gasphase, in einer Suspension, in flüssigen Monomeren und in inerten Lösungsmitteln durchführen. Bei der Polymerisation in Lösungsmitteln werden insbesondere flüssige Kohlenwasserstoffe wie Benzol oder Toluol verwendet. Polymerisate mit guten anwendungstechnischen Eigenschaften können auch bei der Polymerisation in der Gasphase, in einer Suspension und in flüssigen Monomeren erhalten werden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme weisen eine sehr hohe Produktivität auf, die mit Hilfe der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme hergestellten Polymerisate zeichnen sich durch einen niedrigen Gehalt an Katalysatorrückständen und eine enge Molekulargewichtsverteilung aus.

Beispiele

25 Herstellung von Polypropylen (PP)

Beispiel 1

In einem 2 l Glasautoklaven wurden 600 ml trockenes Toluol und 1,74 g (\approx 30 mmol Al) Methylalumoxan als 30 gew.-%ige Lösung in Toluol vorgelegt, auf 40°C erwärmt und Propylen bis zu einem Gesamtdruck von 2 bar eingeleitet. Die Polymerisation wurde durch Zugabe von 1,26 mg (\approx 0,003 mmol) rac.-Ethylenbis-(1-indenyl)zirkoniumdichlorid und 188 mg (1,5 mmol) Trimethylboroxin in 15 ml Toluol gestartet. Temperatur und Druck wurden konstant bei 40°C und 2 bar gehalten. Nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden wurde die Polymerisation durch Entspannen des Reaktors beendet und das Produkt mit einer Mischung aus 1,5 l Methanol und 15 ml konz. HCl versetzt. Das entstandene Polymer wurde mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Beispiel 2

Es wurde analog zu Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wurden 600 ml trockenes Toluol und 0,87 g (15 mmol Al) Methylalumoxan als 30 gew.-%ige Lösung in Toluol vorgelegt. Die Polymerisation wurde durch Zugabe von 8,77 mg (\approx 0,03 mmol) Bis(cyclopentadienyl)zir-

12

koniumdichlorid und 94 mg (\approx 0,75 mmol) Trimethylboroxin in 15 ml Toluol gestartet.

Vergleichsbeispiele V1 und V2.

5

Es wurde wie in den Beispielen 1 und 2 gearbeitet, jedoch ohne Zusatz von Trimethylboroxin.

Die Ausbeuten und die Eigenschaften der Polypropylene sind in der
10 Tabelle zusammengestellt.

Die Staudinger-Indices $[\eta]$ wurden bei 135°C in Dekalin bestimmt, der Gewichtsmittelwert \bar{M}_w und der Zahlenmittelwert \bar{M}_n im Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 durch Gelpermeationschromatographie, der Zahlenmittelwert \bar{M}_n im Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 2 durch Endgruppenbestimmung mittels ^{13}C -NMR und der Schmelzpunkt T_m durch DSC (Differential-Scanning-Calorimetry)-Messungen.

20

25

30

35

40

45

Tabelle

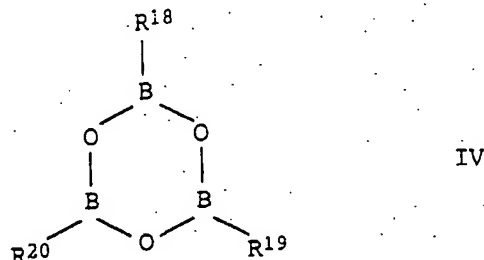
Bei- spie- le	atomares Verhältnis zwischen Al aus Methyl- alumoxan und Zr aus Komplex- verbindung	atomares Verhältnis zwischen Bor aus Tri- methyl- boroxin und Al aus Me- thylalumoxan	PP	Ausbeute [g]	$[\eta]$ [dl/g]	\bar{M}_w [g/mol]	\bar{M}_n [g/mol]	\bar{M}_w/\bar{M}_n	T_m [°C]
1	10 ⁴ :1	0,15:1	isotaktisch	144	0,40	41700	23200	1,8	135
2	500:1	0,15:1	ataktisch	205	-	-	500	-	-
V1	10 ⁴ :1	-	isotaktisch	46	0,36	36400	21400	1,7	133
V2	500:1	-	ataktisch	68	-	-	280	-	-

Patentansprüche

1. Katalysatorsysteme zur Polymerisation von C₂- bis C₁₀-Alkenen,
 5 enthaltend als aktive Bestandteile Metallocenkomplexe von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems, eine oligomere Aluminiumoxidverbindung und eine cyclische Borverbindung der allgemeinen Formel IV

10

15



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

20

R¹⁸ bis R²⁰ C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen, die ein- bis dreifach durch Halogenatome, C₆- bis C₁₅-Arylgruppen oder C₁- bis C₁₀-Alkoxygruppen substituiert sein können;

25

C₄- bis C₇-Cycloalkylgruppen, die ein- bis dreifach durch Halogenatome, C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen oder C₁- bis C₁₀-Alkoxygruppen substituiert sein können;

30

C₁- bis C₁₀-Alkoxygruppen, die ein- bis dreifach durch Halogenatome, C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen oder C₆- bis C₁₅-Arylgruppen substituiert sein können oder C₆- bis C₁₅-Arylgruppen, die ein- bis fünf-
 fach durch Halogenatome, C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen oder C₁- bis C₁₀-Alkoxygruppen substituiert sein können.

35

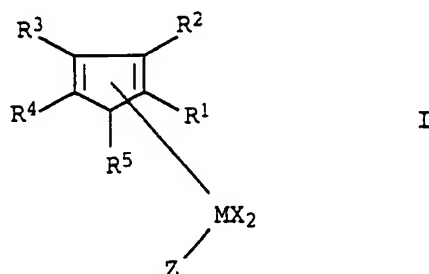
2. Katalysatorsysteme nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus der oligomeren Aluminiumoxidverbindung und dem Metall der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems aus dem Metallocenkomplex
 40 im Bereich von 10:1 bis 10⁶:1 liegt.

45

3. Katalysatorsysteme nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß das atomare Verhältnis zwischen Bor aus der cyclischen Borverbindung der allgemeinen Formel IV und dem Aluminium aus der oligomeren Aluminiumoxidverbindung im Bereich von 10⁻⁴:1 bis 1:1 liegt.

15

4. Katalysatorsysteme nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallocenkomplex von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems ein Metallocenkomplex der allgemeinen Formel I



15

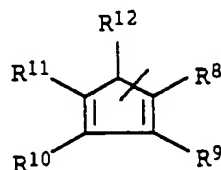
in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

- M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal,
- 20 X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder -OR⁶,
wobei R⁶ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeutet,
- 25 R¹ bis R⁵ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkyl als Substituent tragen kann, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R⁷)₃ mit
- 30 R⁷ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl,

35

Z

für X oder



steht,

40

- wobei die Reste R⁸ bis R¹² Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkyl als Substituent tragen kann, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Arylalkyl bedeuten und wobei

45

16

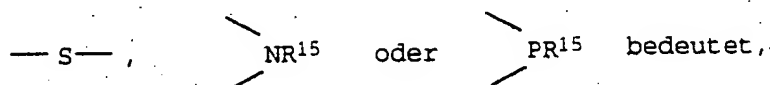
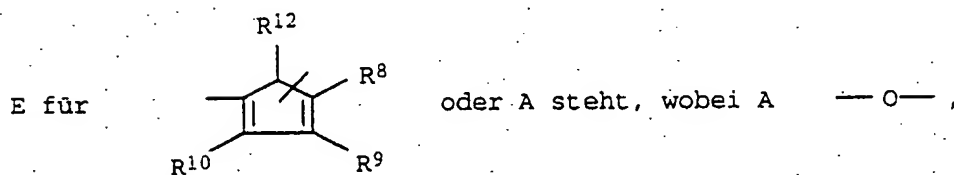
gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder $\text{Si}(\text{R}^{13})_3$ mit

R^{13} C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl,

oder wobei die Reste R^4 und Z gemeinsam eine Gruppierung $-\text{[Y}(\text{R}^{14})_2\text{]}_n\text{-E}$ bilden, in der Y für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff steht,

R^{14} für C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - bis C_{15} -Aryl

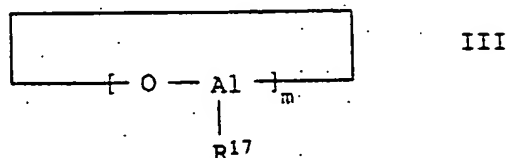
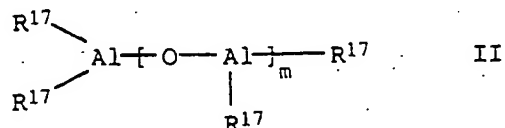
n für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4



25 mit R^{15} C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, Alkylaryl oder $\text{Si}(\text{R}^{16})_3$

30 mit R^{16} C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder Alkylaryl

eingesetzt wird und als oligomere Aluminiumoxidverbindung eine offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindung der allgemeinen Formel II oder III



45 wobei R^{17} eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe bedeutet und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30 steht.

5. Verwendung der Katalysatorsysteme gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 zur Herstellung von Polyalkenen.
6. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten von C₂- bis C₁₀-Alkenen bei Drücken von 0,5 bis 3000 bar und Temperaturen von -50 bis +300°C mit Hilfe eines Katalysatorsystems, dadurch gekennzeichnet, daß man Katalysatorsysteme gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 verwendet.
- 10 7. Polymerisate von C₂- bis C₁₀-Alkenen, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 6.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/00211

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁵ C08F10/00; C08F4/623

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁵ C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO, A, 9 201 005 (EXXON CHEMICALS PATENTS INC.) 23 January 1992 see claim 1 & US, A, 5 001 244 (cited in the application)	
A	EP, A, 0 348 126 (EXXON CHEMICALS PATENTS INC.) 27 December 1989 see examples 1-5 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 April 1993 (29.04.93)

Date of mailing of the international search report

19 May 1993 (19.05.93)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9300211
SA 69430

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

29/04/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9201005	23-01-92	US-A- 5001244	19-03-91
EP-A-0348126	27-12-89	AU-B- 620106	13-02-92
		AU-A- 3665589	04-01-90
		DE-U- 6890482	25-03-93
		JP-A- 2256686	17-10-90
		US-A- 4952714	28-08-90
		US-A- 5001244	19-03-91

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/00211

I. KLASSEFIZIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C08F10/00; C08F4/623		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C08F	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ¹⁰	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	WO,A,9 201 005 (EXXON CHEMICALS PATENTS INC.) 23. Januar 1992 siehe Anspruch 1 & US,A,5 001 244 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	EP,A,0 348 126 (EXXON CHEMICALS PATENTS INC.) 27. Dezember 1989 siehe Beispiele 1-5 -----	
<p>¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
29. APRIL 1993	19. 05. 93	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	FISCHER B.R.	

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9300211
SA 69430

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

29/04/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9201005	23-01-92	US-A- 5001244	19-03-91
EP-A-0348126	27-12-89	AU-B- 620106	13-02-92
		AU-A- 3665589	04-01-90
		DE-U- 6890482	25-03-93
		JP-A- 2256686	17-10-90
		US-A- 4952714	28-08-90
		US-A- 5001244	19-03-91

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82